

## Bright gold@-tin@ alloy electroplating bath

## Bright gold@-tin@ alloy electroplating bath

Patent Number: DE4406434  
Publication date: 1995-08-10  
Inventor(s): HEMPEL WOLFGANG (DE); HERKLOTZ GUENTER DR (DE); FREY THOMAS (DE)  
Applicant(s): HERAEUS GMBH W C (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4406434  
Application Number: DE19944406434 19940228  
Priority Number(s): DE19944406434 19940228  
IPC Classification: C25D3/62; C25D3/56  
EC Classification: C25D3/62  
EC Classification: C25D3/62  
Equivalents:

### Abstract

A novel Au-Sn alloy electroplating bath has pH 3-14 and comprises a prepn. of water and 0.1-100 (pref. 1-40) g/l potassium dicyanoaurate, 1-200 (pref. 1-100) g/l soluble Sn(IV) cpd., 0-30 (pref. 0-20) g/l potassium hydroxide, 30-150 (pref. 50-100) g/l potassium salt of gluconic, glucaric and/or glucuronic acid, 0-150 (pref. 5-100) g/l conductivity salt, 0.1-10 (pref. 1-6) g/l piperazine and 0.1-150 (pref. 1-100 mg./l arsenic cpd.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Pat ntschrift  
10 DE 44 06 434 C 1

61 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 25 D 3/62  
C 25 D 3/56

21 Aktenzeichen: P 44 06 434.9-45  
22 Anmeldetag: 28. 2. 94  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 8. 95

DE 44 06 434 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

W.C. Heraeus GmbH, 63450 Hanau, DE

74 Vertreter:

Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

72 Erfinder:

Hempel, Wolfgang, 81169 Friedberg, DE; Herklotz,  
Günter, Dr., 63486 Bruchköbel, DE; Frey, Thomas,  
63454 Hanau, DE

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 09 367 C1  
DE-PS 8 49 787  
DE 40 40 526 A1  
DE-OS 26 58 003  
DE-OS 19 60 047  
US 37 64 489  
US 19 05 105

64 Bad zum galvanischen Abscheiden von Gold-Zinn-Legierungen

57 Gold-Zinn-Legierungen lassen sich mit hoher Abscheidegeschwindigkeit aus galvanischen Bädern abscheiden, die neben Gold als Dicyanoaurat und Zinn als lösliche Zinn(IV)-Verbindung das Kaliumsalz der Gluconsäure, Glucarsäure und/oder Glucuronsäure als Komplexbildner und ein Gemisch aus Piperazin und Arsenverbindung als Aktivator und Glanzbildner enthalten.

DE 44 06 434 C 1

Die Erfindung betrifft ein Bad zum galvanischen Abscheiden von Gold-Zinn-Legierungen, das Gold als Cyanoaurat, Zinn als lösliche Zinnverbindung und einen Komplexbildner enthält.

In DE-PS 8 49 787 werden als für die galvanische Abscheidung von Legierungen des Silbers oder Goldes mit Germanium, Zinn, Arsen oder Antimon aus cyanidischen Elektrolyten geeignete Komplexbildner Oxyssäuren, Aminosäuren oder Salze dieser Säuren vorgeschlagen. Als Beispiel dafür wird Kaliumtartrat beschrieben. Die abgeschiedenen Überzüge sind hart und zeichnen sich durch einen hohen Glanz aus, wodurch selbst bei starken Niederschlägen das nachträgliche Polieren erleichtert wird. Allgemein gültige Grenzwerte für die Zusätze aus Germanium, Zinn, Arsen oder Antimon anzugeben, ist nicht möglich, da sie mit der Zusammensetzung der Bäder und den Arbeitsbedingungen starken Schwankungen unterliegen. Zu den Bädern können noch Glanzzusätze zugegeben werden; die Wirkung bleibt jedoch im allgemeinen gering.

Aus US-PS 1 905 105 ist es bekannt, Weißgold-Überzüge aus einem zum Beispiel Kaliumdicynoaurat und Kaliumstannat enthaltenden Bad unter Anwendung einer unlöslichen Anode und einer Stromdichte von 1 A/cm<sup>2</sup> galvanisch abzuscheiden. Neben Stannaten der Alkalimetalle sind auch die Stannite eine geeignete Zinn-Quelle.

US-PS 3 764 489 bezieht sich auf die galvanische Abscheidung von Gold-Legierungen, besonders von Gold-Zinn-Legierungen. Die Legierungen werden aus Bädern, die als Zinn-Quelle Zinn(II)-Verbindungen enthalten, unter Verwendung löslicher Zinn-Anoden abgeschieden, wobei durch die Zinn-Anoden die Oxidation der Zinn(II)-Verbindungen während der Elektrolyse zu für die gemeinsame Abscheidung mit Gold als ungeeignet angesehenen Zinn(IV)-Verbindungen unterdrückt wird. Die für die Abscheidung der Gold-Zinn-Legierungen bestimmten Bäder enthalten als Stabilisator und Komplexbildner für die Zinn(II)-Ionen besonders Glucosäure und deren Salze. Der pH-Wert der Bäder beträgt vorzugsweise 3,5–5,5; es werden Stromdichten von 0,3–2 A/dm<sup>2</sup> angewandt.

Aus DE-OS 26 58 003 ist ein Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Gold-Zinn-Legierungen bekannt, das 1–30 g/l Gold als Gold(III)-cyanid-Komplex und 1–150 g/l Zinn als Halogenstannat-Komplex enthält. Das Bad weist einen pH-Wert von nicht mehr als 3 auf, da für seine Stabilität ein pH-Wert von mehr als 3 kritisch ist; denn oberhalb von pH 3 hydrolysieren die Zinnverbindungen unter Bildung von unlöslichen basischen Zinnsalzen. Das Bad besitzt vorzugsweise einen pH-Wert von maximal 1 und kann als weitere Legierungsbildner zum Beispiel noch Indium oder Silber enthalten. Es kann mit unlöslichen Anoden bei einer Stromdichte zwischen 0,1 und 10 A/dm<sup>2</sup> betrieben werden.

In DE 35 09 367 C1 wird ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold-Zinn-Legierungen bei pH-Werten kleiner als 3 beschrieben, das Gold in Form des Tetracyanoaurats, Zinn als Zinn(IV)-oxalato-Komplex und gegebenenfalls weiteres Legierungsmetall, besonders Kobalt oder Nickel, enthält. Das Bad ist über längere Zeit stabil; ohne besondere Glanzzusätze werden glänzende Überzüge abgeschieden. Die Abscheidengeschwindigkeit beträgt beispielsweise bei 2 A/dm<sup>2</sup> 3,5 Mikrometer in 10 Minuten.

DE 40 40 526 A1 betrifft ein Bad zum galvanischen

Abscheiden von Gold-Legierungen, in dem Gold als Gold(III)-cyanid-Komplex und die Legierungselemente (Zinn, Indium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Gallium, Selen, Tellur) als im sauren Bereich stabile Salze von Alkan- oder Hydroxyalkansulfonsäuren enthalten sind. Zusätzlich kann noch ein Komplexbildner, vorzugsweise ein copolymerer Methylvinylether von Maleinhydrid, enthalten sein. Der pH-Wert des Bades beträgt 0,1–7; es kann mit Stromdichten von 0,1–20 A/dm<sup>2</sup> betrieben werden.

Es ist das Ziel der Erfindung, ein zum galvanischen Abscheiden von glänzenden Gold-Zinn-Legierungen geeignetes Bad der eingangs charakterisierten Art zu finden, das ohne die Verwendung löslicher Zinn-Anoden über längere Zeit stabil ist und so betrieben werden kann, daß eine schnelle Abscheidung der Gold-Zinn-Legierungen erfolgt. Die Gold-Zinn-Legierungen sollen auch bei größeren Schichtdicken (über 0,1 Mikrometer) glänzend sein.

Das Bad gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine Zubereitung aus Wasser und

0,1–100 g/l Kaliumdicynoaurat,  
1–200 g/l Zinn als lösliche Zinn(IV)-Verbindung,  
0–30 g/l Kaliumhydroxid,  
30–150 g/l Kaliumsalz der Glucosäure, Glucursäure und/oder Glucuronsäure,  
0–150 g/l Leitsalz,  
0,1–10 g/l Piperazin und  
0,1–150 mg/l Arsenverbindung

ist und einen pH-Wert von 3–14 aufweist.

Besonders bewährt hat sich das aus Wasser und

1–40 g/l Kaliumdicynoaurat,  
1–100 g/l lösliche Zinn(IV)-Verbindung,  
0–20 g/l Kaliumhydroxid,  
50–100 g/l Kaliumsalz der Glucosäure, Glucursäure und/oder Glucuronsäure,  
5–100 g/l Leitsalz,  
1–6 g/l Piperazin und  
1–100 mg/l Arsenverbindung

zubereitete Bad mit einem pH-Wert von 3–14.

Für das Bad besonders geeignete Zinn(IV)-Verbindungen sind die Zinn(IV)-halogenide, wie Zinn(IV)-chlorid, und die Alkalimetall- und Ammoniumstannate.

Bevorzugt wird das unter Verwendung von Citronensäure, Kaliumcitrat und/oder Kaliumcyanid als Leitsalz zubereitete Bad.

Das Bad wird mit Bad-Temperaturen von 20–70°C und mit Stromdichten von 0,1–10 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 1–3 A/dm<sup>2</sup>, unter Verwendung unlöslicher Anoden betrieben.

Es ist stabil; Niederschläge treten auch nach längeren Betriebs- und Standzeiten nicht auf.

Das Bad wird bevorzugt für das Galvanisieren von Kleinteilen eingesetzt und ermöglicht die Abscheidung von Gold-Zinn-Legierungen mit einem Gold-Gehalt von 75–95 Gewichts-%, die besonders für elektrische Steckkontakte Anwendung finden.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen Bäder gemäß der Erfindung, ein bekanntes Bad (US-PS 1 905 105) und die Abscheidung von Überzügen aus Gold-Zinn-Legierungen daraus beschrieben.

## Beispiel 1

Es wird eine Lösung aus Wasser und

20 g/l Kaliumdicyanoaurat,  
30 g/l Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat,  
10 g/l Kaliumhydroxid,  
60 g/l Kaliumsalz der D-Gluconsäure,  
10 g/l Citronensäure,  
50 g/l Kaliumcitrat,  
4 g/l Piperazin und  
20 mg/l Arsentrioxid

zubereitet; der pH-Wert der Lösung beträgt 4,0.

Aus dem so erhaltenen Bad wird bei einer Bad-Temperatur von 45°C und mit einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> eine glänzende, 5 Mikrometer dicke Schicht aus einer Gold-Zinn-Legierung aus 92 Gewichts-% Gold und 8 Gewichts-% Zinn abgeschieden. Die Abscheidengeschwindigkeit beträgt 1 Mikrometer/Minute. Das Bad ist stabil; Niederschläge treten nicht auf. Für die Abscheidung wird eine Anode aus platinisiertem Titan verwendet.

## Beispiel 2

Es wird eine Lösung aus Wasser und

20 g/l Kaliumdicyanoaurat,  
75 g/l Kaliumstannat,  
60 g/l Kaliumsalz der D-Gluconsäure,  
60 g/l Kaliumcitrat,  
10 g/l Kaliumcyanid,  
4 g/l Piperazin und  
80 mg/l Arsentrioxid

zubereitet; der pH-Wert der Lösung beträgt 11,2.

Aus dem so erhaltenen Bad wird bei einer Bad-Temperatur von 65°C und einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> eine glänzende, 6 Mikrometer dicke Schicht aus einer Gold-Zinn-Legierung aus 91 Gewichts-% Gold und 9 Gewichts-% Zinn abgeschieden. Die Abscheidengeschwindigkeit beträgt 1,2 Mikrometer/Minute. Das Bad ist stabil; Niederschläge treten nicht auf. Für die Abscheidung wird eine Anode aus platinisiertem Titan verwendet.

## Beispiel 3 (Vergleich nach US-PS 1 905 105)

Es wird eine Lösung aus Wasser und

3 g/l Kaliumdicyanoaurat und  
10 g/l Kaliumstannat

zubereitet.

Aus dem so erhaltenen Bad werden bei einer Bad-Temperatur von 70°C und einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup> Legierungsschichten aus 80 Gewichts-% Gold und 20 Gewichts-% Zinn abgeschieden, die bis zu einer Schichtdicke von etwa 0,1 Mikrometer weiß und glänzend sind, mit zunehmender Schichtdicke jedoch matter, dunkler und schlieriger werden. Sowohl bei 10 A/dm<sup>2</sup> als auch bei 2 A/dm<sup>2</sup> beträgt die Abscheidengeschwindigkeit 0,6 Mikrometer/Minute.

## Patentansprüche

1. Bad zum galvanischen Abscheiden von Gold-

Zinn-Legierungen, das Gold als Cyanoaurat, Zinn als lösliche Zinnverbindung und einen Komplexbildner enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Zubereitung aus Wasser und

0,1–100 g/l Kaliumdicyanoaurat,  
1–200 g/l lösliche Zinn(IV)-Verbindung,  
0–30 g/l Kaliumhydroxid,  
30–150 g/l Kaliumsalz der Gluconsäure, Glucarsäure und/oder Glucuronsäure,  
0–150 g/l Leitsalz,  
0,1–10 g/l Piperazin und  
0,1–150 mg/l Arsenverbindung

ist und einen pH-Wert von 3–14 aufweist.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Zubereitung aus Wasser und

1–40 g/l Kaliumdicyanoaurat,  
1–100 g/l lösliche Zinn(IV)-Verbindung,  
0–20 g/l Kaliumhydroxid,  
50–100 g/l Kaliumsalz der Gluconsäure, Glucarsäure und/oder Glucuronsäure,  
5–100 g/l Leitsalz,  
1–6 g/l Piperazin und  
1–100 mg/l Arsenverbindung

ist und einen pH-Wert von 3–14 aufweist.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für seine Zubereitung Zinn(IV)-halogenid verwendet wird.

4. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für seine Zubereitung Alkalimetall- oder Ammoniumstannat verwendet wird.

5. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitsalz aus Citronensäure, Kaliumcitrat und/oder Kaliumcyanid besteht.

6. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Arsenverbindung Arsentrioxid ist.